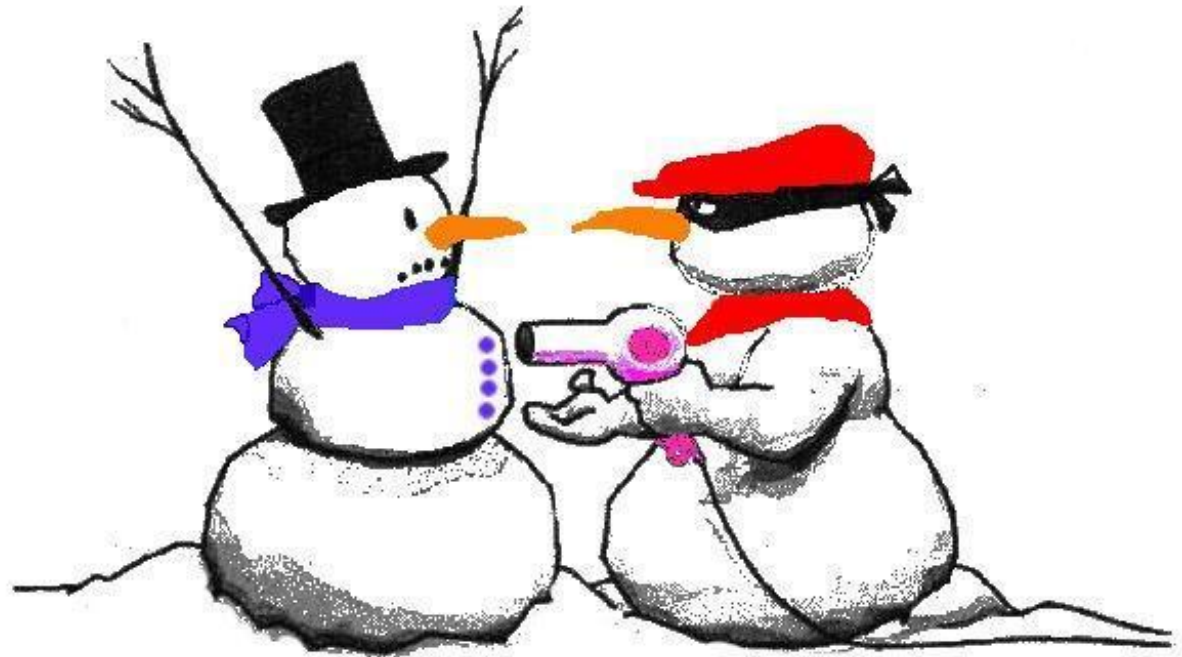


Antrieb und Wärmebilanz bei Phasenübergängen



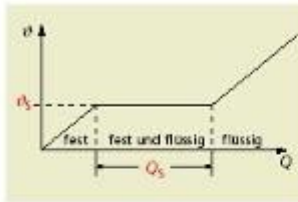
Speyer, 19-20. März 2007

Michael Pohlig, WHG-Durmersheim

michael@pohlig.de

Literatur: Physik in der Oberstufe; Duden-PAETEC

Erwärmt man einen festen Stoff gleichmäßig oder kühlt man eine Flüssigkeit gleichmäßig ab, dann erhält man den im Diagramm dargestellten idealisierten Kurvenverlauf. Die Wärme, die man zum Schmelzen benötigt, wird beim Erstarren als Erstarrungswärme wieder freigesetzt.



Statt Aggregatzustand ist auch die Bezeichnung feste, flüssige und gasförmige Phase üblich. Statt von einer Aggregatzustandsänderung spricht man dann von einer Phasenumwandlung.

Schmelztemperatur und Erstarrungstemperatur t_S sowie Schmelzwärme und Erstarrungswärme Q_S sind bei einem Stoff und konstantem Druck gleich groß.

Die Schmelzwärme Q_S kann berechnet werden mit der Gleichung:

$$Q_S = q_S \cdot m$$

q_S spezifische Schmelzwärme
 m Masse des Körpers



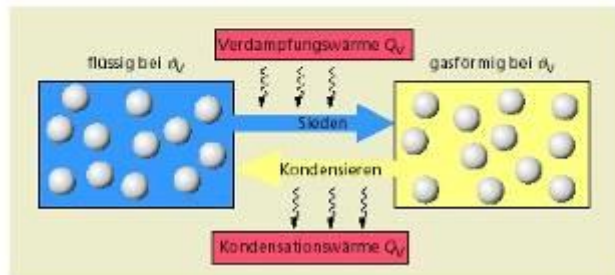
Die Schmelztemperatur ist vom Druck abhängig. Bei Körpern, die sich beim Erstarren zusammenziehen, erhöht sich mit zunehmendem Druck die Schmelztemperatur. Bei Körpern, die sich beim Erstarren ausdehnen, verringert sich mit zunehmendem Druck die Schmelztemperatur.

- Zur letzten Gruppe gehört Wasser. Bei einem Druckzuwachs von 1 bar $\approx 10^5$ Pa verringert sich die Schmelztemperatur von Eis um 0,0075 K. Bei hohem Druck, wie er z. B. von Schlitsschuhkufen auf Eis ausgeübt wird, schmilzt Eis im negativen Temperaturbereich.

Schmelzwärme wird auch als Schmelzenergie oder als Schmelzenthalpie bezeichnet. Die Enthalpie ist eine physikalische Größe zur Beschreibung von Energiebilanzen. Für 1 kg Eis beträgt die Schmelzwärme 334 kJ. Diese Wärme wird frei, wenn 1 kg Wasser vom flüssigen in den festen Aggregatzustand übergeht.

Sieden und Kondensieren

Wird einer Flüssigkeit Wärme zugeführt, so geht sie bei der Siedetemperatur t_V vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand über. Durch Wärmeabgabe geht das Gas bei der Kondensationstemperatur wieder in den flüssigen Aggregatzustand über. Während des Siedens und des Kondensierens ändert sich die Temperatur nicht. Es ändert sich aber die Struktur des Stoffes und seine innere Energie. Beim Sieden vergrößert sie sich, beim Kondensieren verkleinert sie sich entsprechend.



Schmelzwärme wird auch als **Schmelzenergie** oder als **Schmelzenthalpie** bezeichnet. Die **Enthalpie** ist eine physikalische Größe zur Beschreibung von Energiebilanzen. Für 1 kg Eis beträgt die Schmelzwärme 334 kJ. Diese Wärme wird frei, wenn 1 kg Wasser vom flüssigen in den festen Aggregatzustand übergeht.

Die Wärme, die man zum Schmelzen benötigt, wird beim Erstarren als **Erstarrungswärme** wieder freigesetzt.

Wird einer Flüssigkeit Wärme zugeführt, so geht sie bei der **Siedetemperatur** t_V vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand über. Durch Wärmeabgabe geht das Gas bei der **Kondensationstemperatur** wieder in den flüssigen Aggregatzustand über. Während des Siedens und des Kondensierens ändert sich die Temperatur nicht. Es ändert sich aber die Struktur des Stoffes und seine innere Energie. Beim Sieden vergrößert sie sich, beim Kondensieren verkleinert sie sich entsprechend.

Utz

Gliederung

- Chemisches Potenzial als Antrieb für Phasenwechsel
- Gleichgewichte
- Wärmebilanz bei Phasenübergängen
- Sieden und Verdunsten
- Phasenübergänge in Natur und Technik

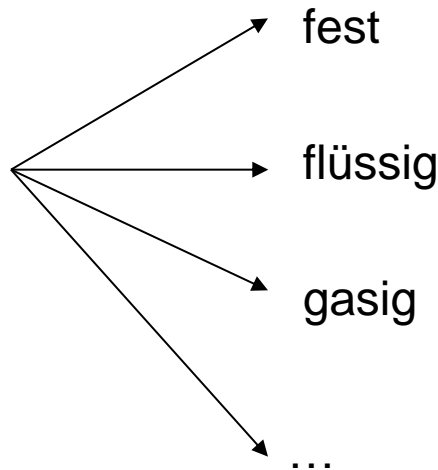
Zentrale Begriffe

- Chemisches Potenzial und seine Abhängigkeit von Temperatur und Druck

$$\mu(T, p)$$

- Entropie

Was ist eine Phase?



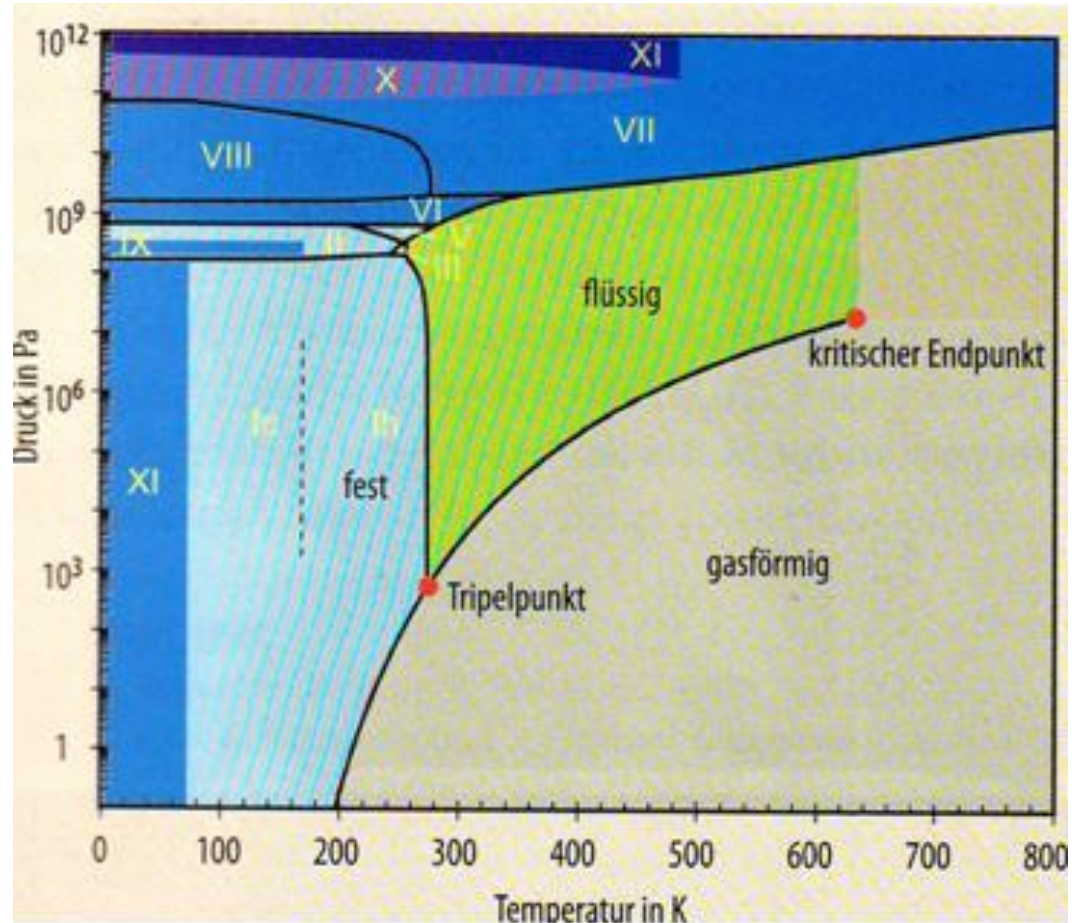
Zentrale Begriffe

- Chemisches Potenzial und seine Abhängigkeit von Temperatur und Druck

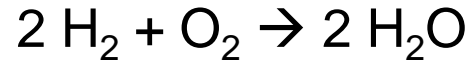
$$\mu(T, p)$$

- Entropie

Was ist eine Phase?



Antrieb für einen Phasenübergang



$$\mu_{\text{links}} > \mu_{\text{rechts}}$$



$$\mu_{\text{Phase I}} > \mu_{\text{Phase II}}$$

$$\mu_{\text{gasig}} > \mu_{\text{flüssig}}$$

Stoff kondensiert

$$\mu_{\text{gasig}} < \mu_{\text{flüssig}}$$

Stoff verdampft

$$\mu_{\text{gasig}} = \mu_{\text{flüssig}}$$

Gleichgewicht

Chemische Potenziale einiger Stoffe bei 25°C

μ / kG

Wasser, H₂O flüssig	0
fest	0,59
gasig	8,59
Kohlenstoffdioxid CO₂ gasig (1 bar)	0
wässrige Lösung (1-molar)	8,36
Chlor, Cl₂ gasig (1bar)	0
wässrige Lösung (1-molar)	6,9
Wasserstoff H ₂ (gasig)	0
H gasig	203,26

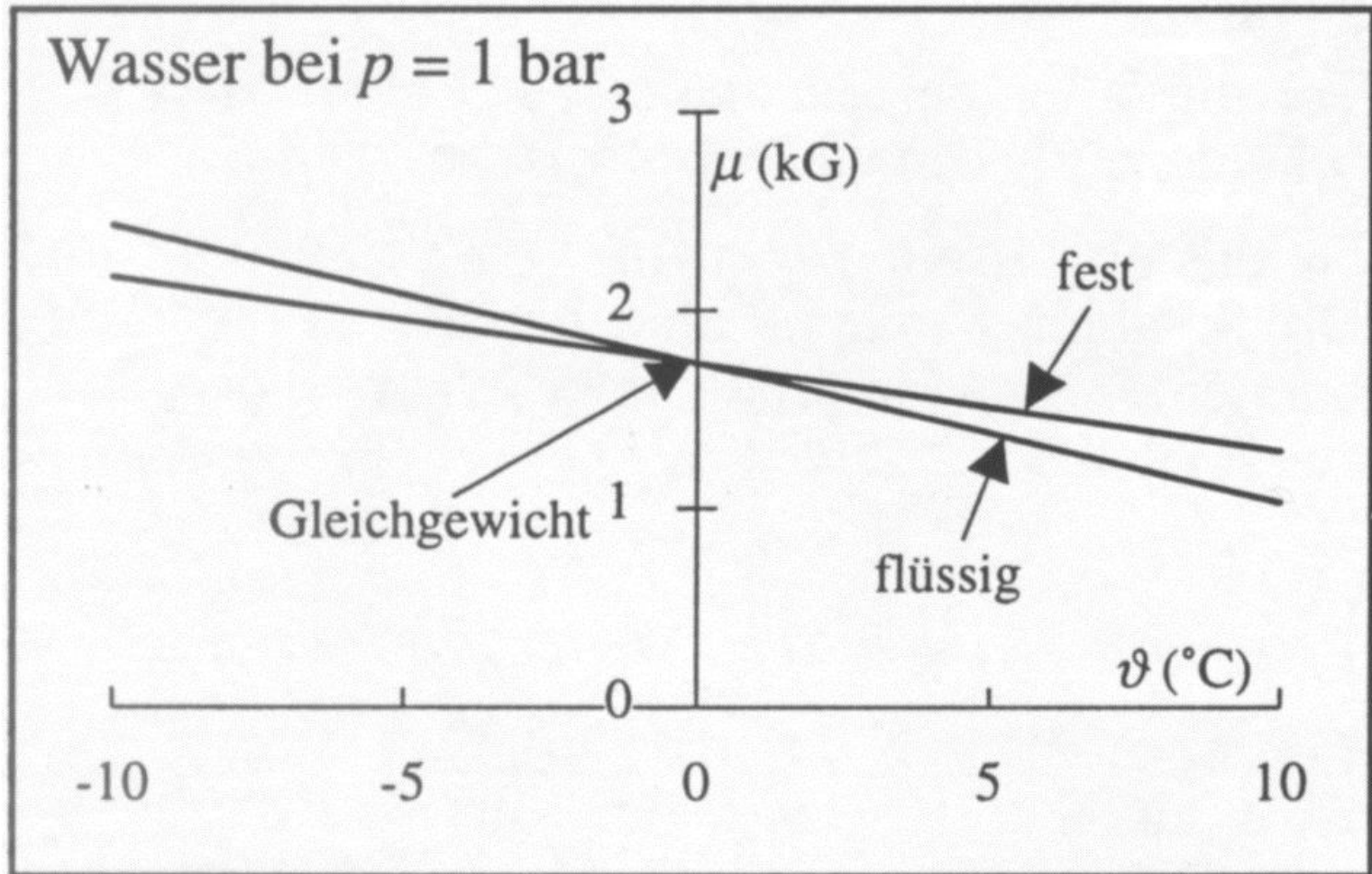
μ / kG

Sauerstoff O ₂ gasig (1 bar)	0
O gasig (1 bar)	231,75
O ₃ (Ozon) gasig (1 bar)	163,18
Kohlenstoff C Graphit	0
Diamant	2,9
Schwefel S rhombisch	0
monoklin	0,04
Zinn, Sn weiß	0
grau	0,13

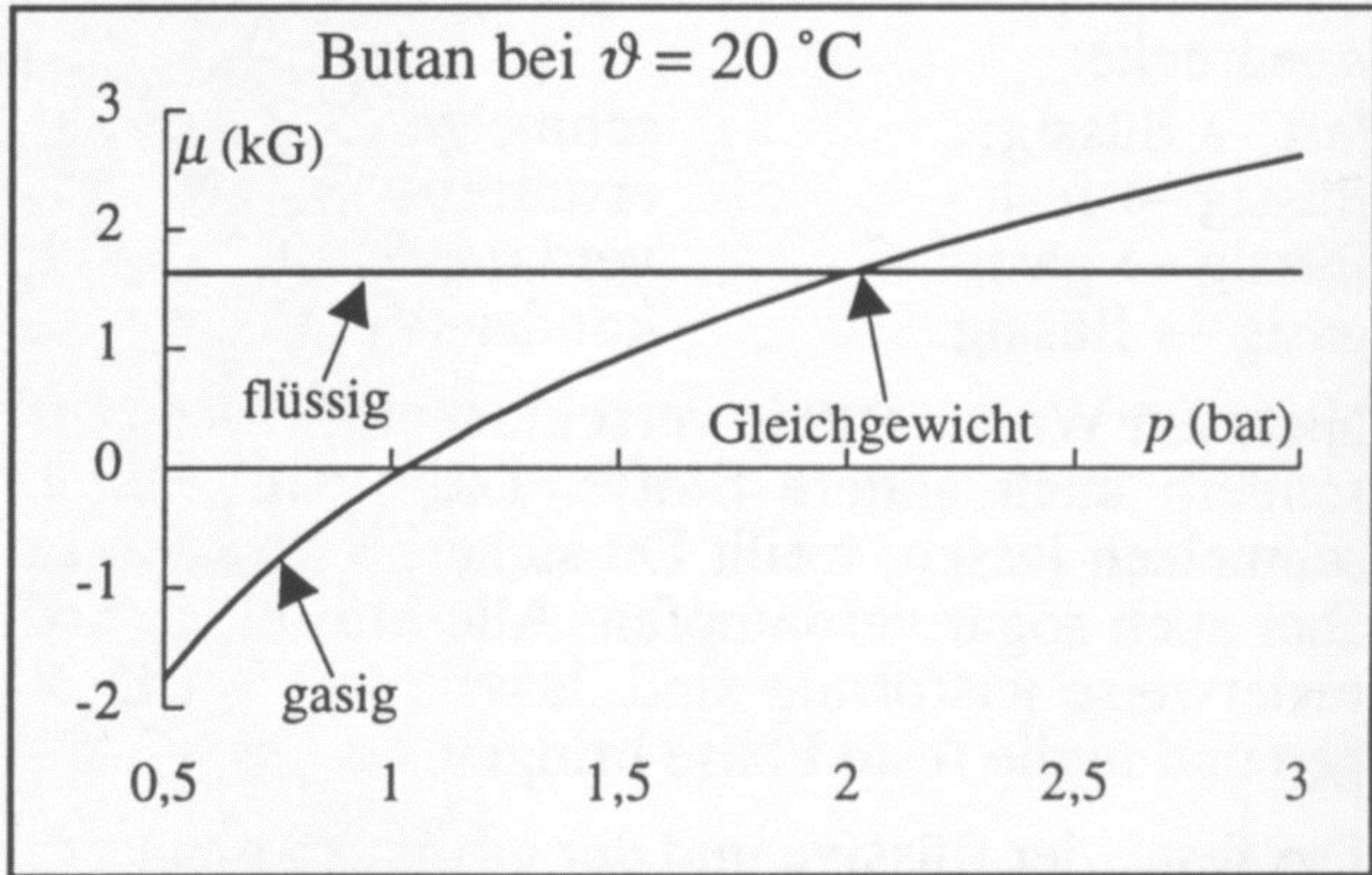
Phasenübergang durch Temperaturänderung ($p = \text{const.}$) am Beispiel von Wasser

Mit steigender Temperatur nimmt
das chem. Potenzial μ_{fest} ab.

Mit steigender Temperatur nimmt
das chem. Potenzial $\mu_{\text{flüssig}}$ ab.



Phasenübergang durch Druckänderung ($\vartheta = \text{const.}$) am Beispiel von Butan.



Gleichgewichtstemperatur - Gleichgewichtsdruck

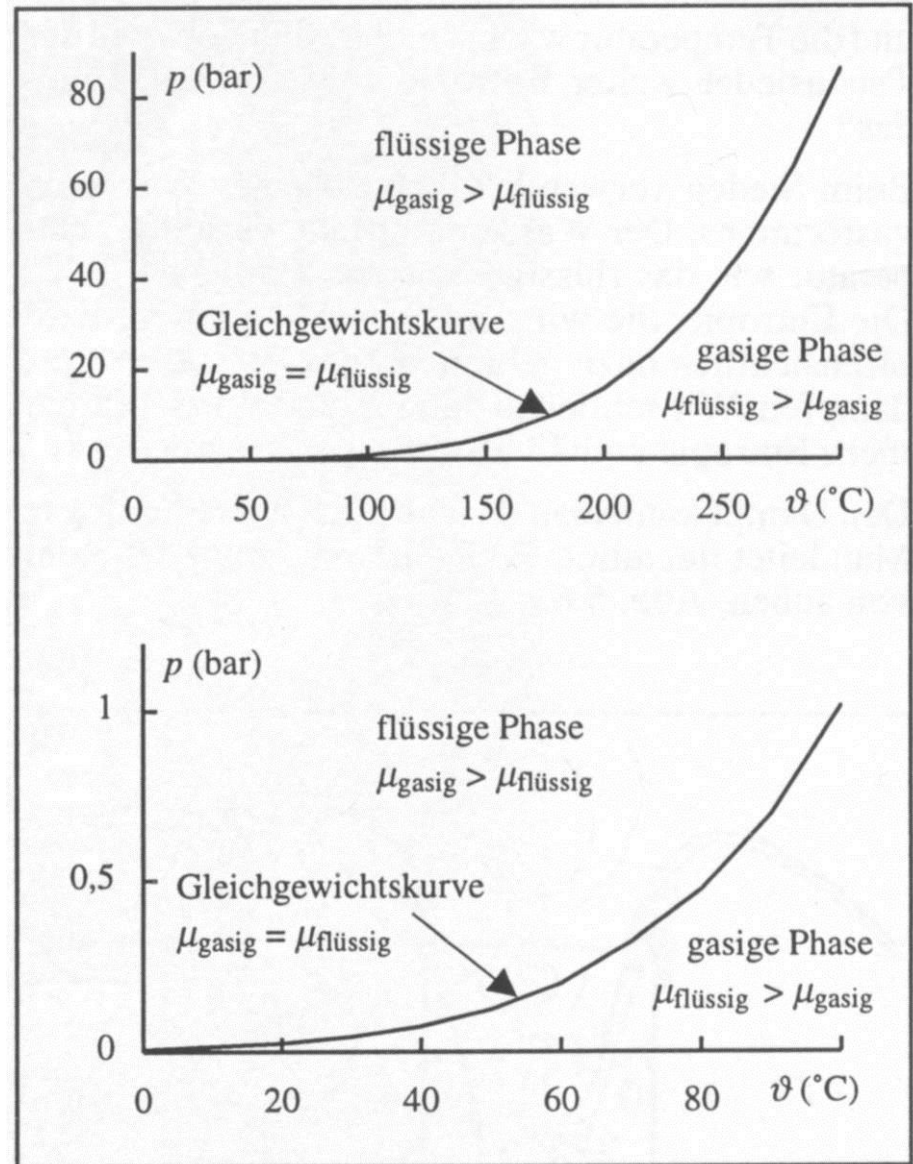
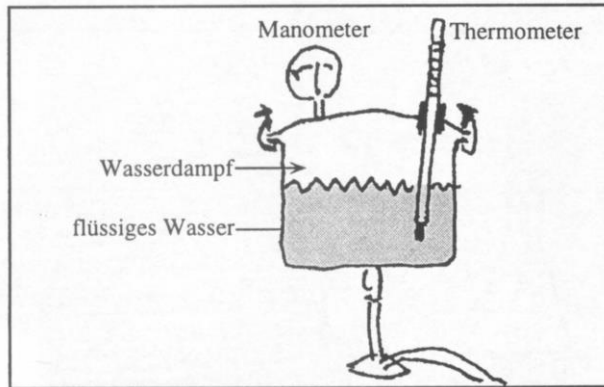
Stoff	Schmelztemperatur (°C)	Siedetemperatur (°C)
Aluminium	660	2450
Kupfer	1083	2590
Eisen	1535	2880
Wasser	0	100
Ethanol	-114,5	78,3
Sauerstoff	-218,8	-183
Stickstoff	-210	-195,8
Wasserstoff	-259,2	-252,2

Gleichgewichtstemperatur ist druckabhängig.

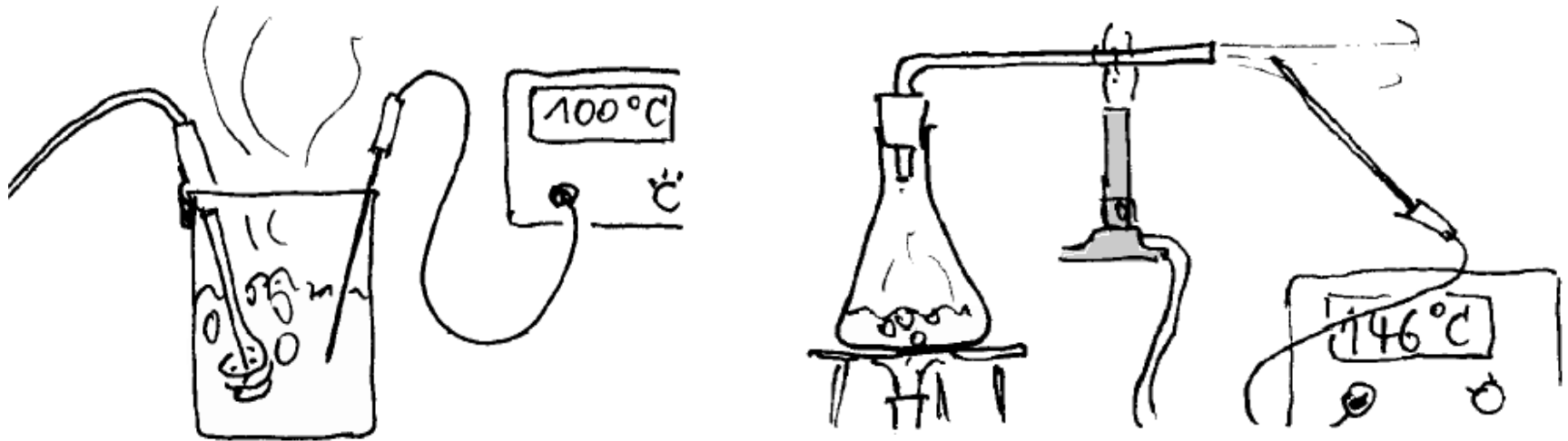
Stoff	Sättigungsdruck (bar)
Wasser	0,023
Kohlenstoffdioxid	57,3
Quecksilber	0,00000163
Ethanol	0,0587
Propan	7,9
Butan	2,01

Gleichgewichtsdruck ist temperaturabhängig.

Gleichgewichtskurve



Wärmebilanz bei Phasenübergänge



Der Entropieinhalt von 1kg Wasserdampf (100 °C) ist um etwa 6000 Ct größer als der von 1kg flüssigen Wasser (100 °C)

Der Entropieinhalt von 1kg Wasser (0 °C) ist um etwa 1200 Ct größer als der von 1kg Eis (0 °C)

Tauchsieder: 1000W



$$I_s = \frac{P}{T} = \frac{1000\text{W}}{373\text{K}} \approx 2,7 \text{ Ct/s}$$

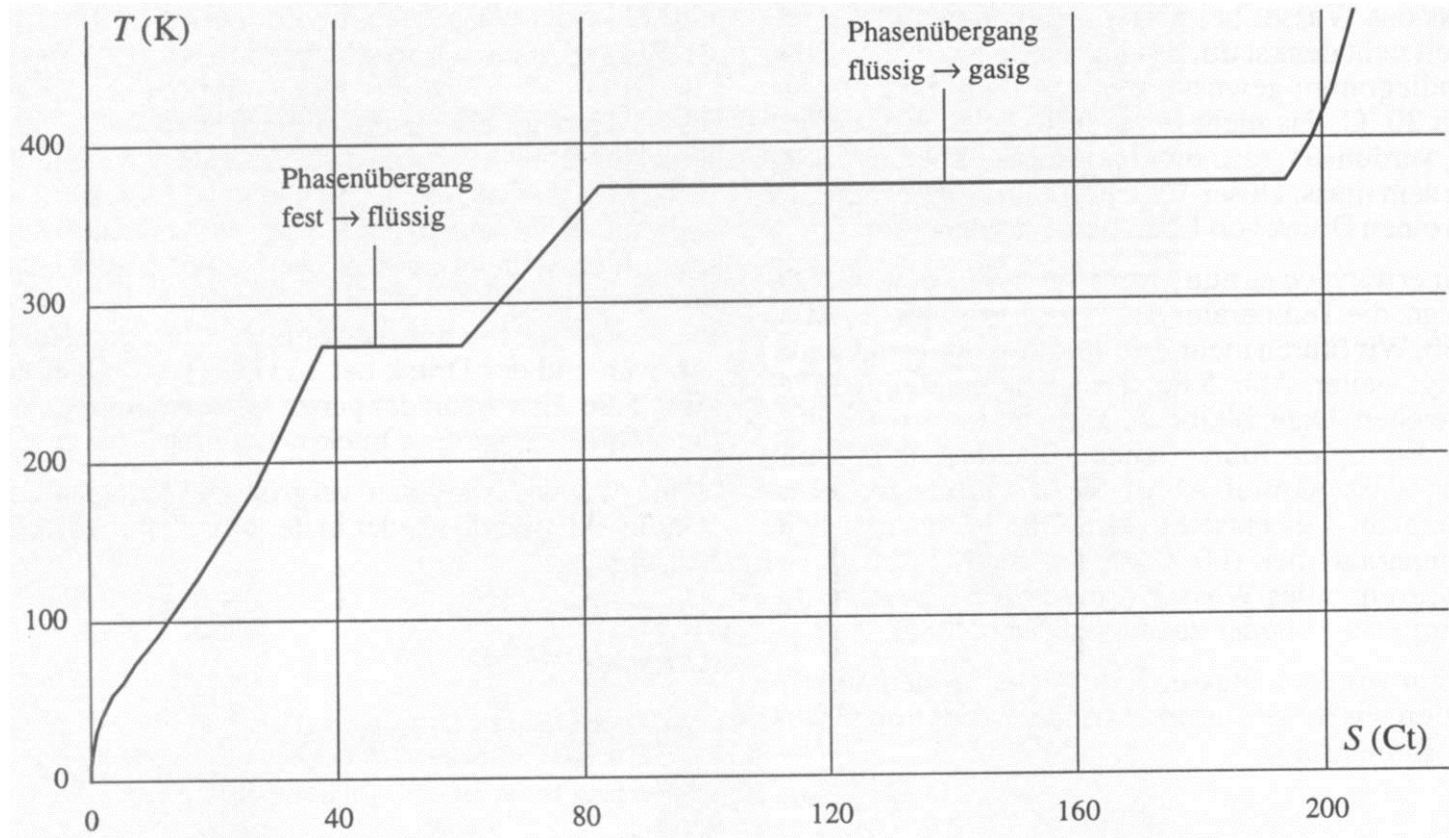
In 5 min = 300 s wurden 140g Wasser verdampft:

$$S = 810 \text{ Ct (140g)}$$

$$S = 5786 \text{ Ct (1kg)}$$

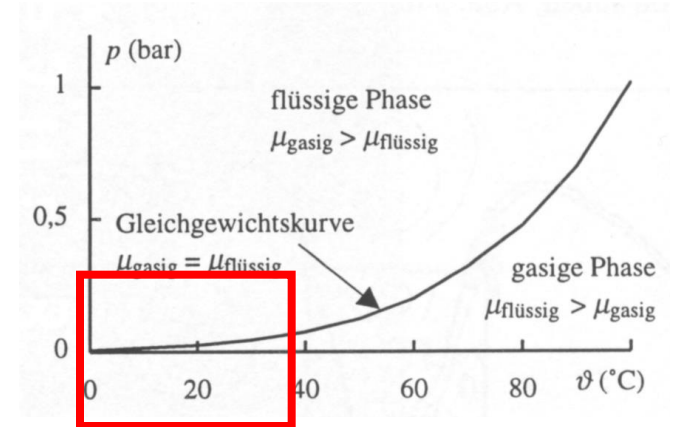
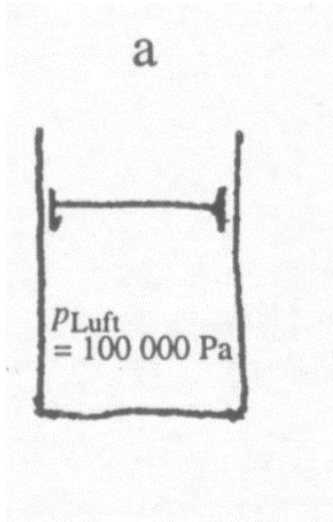
$$\lambda_{\text{fl} \rightarrow \text{gas}} = 6048 \text{ Ct/kg}$$

T-S-Diagramm von 1 Mol Wasser



UP

Partialdruck und Luftfeuchtigkeit



Im Zylinder a) befindet sich Luft

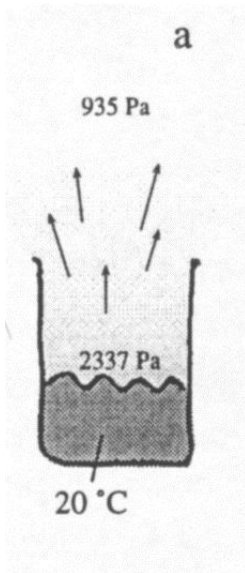
b) befindet sich Luft und Wasserdampf

c) flüssiges Wasser

Wasser befindet sich im chemischen Gleichgewicht mit seiner Wasserdampf-atmosphäre bei dem Wasserdampfdruck 2337 Pa (20°C)

→ Luft ist mit Wasserdampf gesättigt. Die relative Luftfeuchtigkeit beträgt 100%

Verdunsten - Sieden



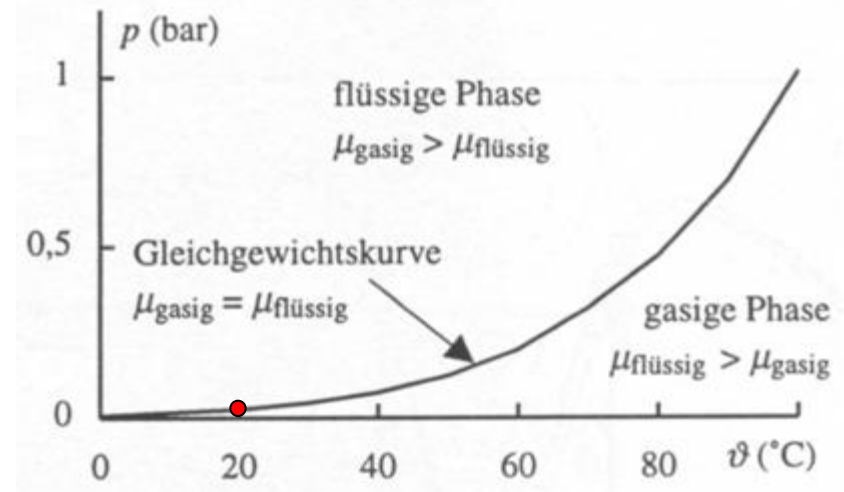
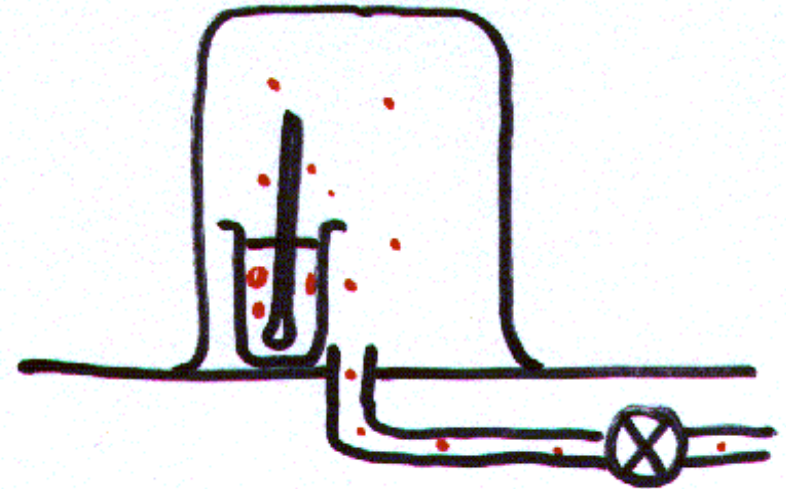
- Luft über der Wasseroberfläche gesättigt – im Gleichgewicht mit Wasser; rel. Luftfeuchtigkeit 100% → Partialdruck 2337 Pa (20°C).
- Weiter weg: rel. Luftfeuchtigkeit z.B. 40% →
Partialdruck = $2337 \text{ Pa} \cdot 0,4 = 935 \text{ Pa}$
- Gefälle des Partialdrucks → chem. Potenzialgefälle → Diffusion

- Entropiezufuhr, mehr als zum Verdunsten benötigt wird → Temperatur steigt (z.B. 80°C).
- Partialdruck im Gleichgewicht: 47 360 Pa
- Größeres Gefälle an Partialdruck → größeres chem. Potenzialgefälle
- Heftigere Diffusion

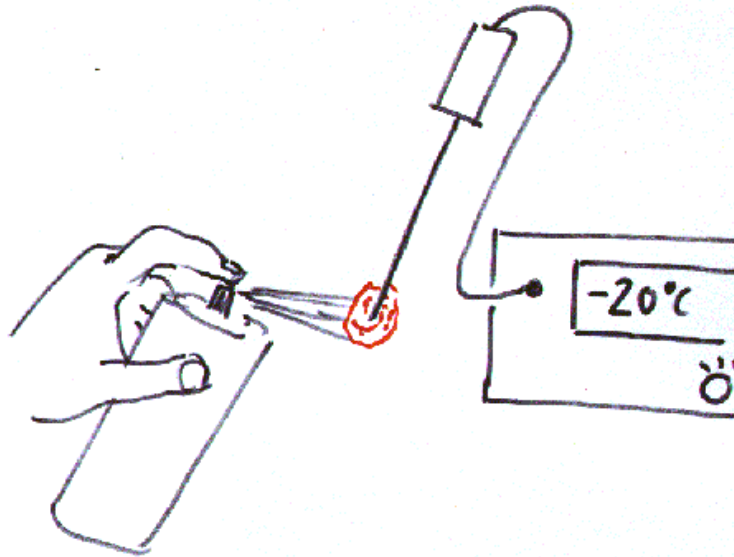
- Keine Luft mehr über dem Wasser. → keine Diffusion
- Wasserdampf schiebt Luft weg.
- Geschwindigkeit wird durch die Menge der zugeführten Entropie bestimmt.

Wasser wird beim Kochen kälter

- Druck nimmt ab, sinkt aber nicht unter Gleichgewichtsdruck des Wassers
- Wasser kocht. Phasenwechsel liefert soviel Wasserdampf, wie abgepumpt wird.
- benötigte Entropie stammt aus dem Wasser, Wassertemperatur sinkt.
- Der Punkt auf der Gleichgewichtskurve, der den Zustand beschreibt, wandert (Druck und Temperatur sinken weiter)

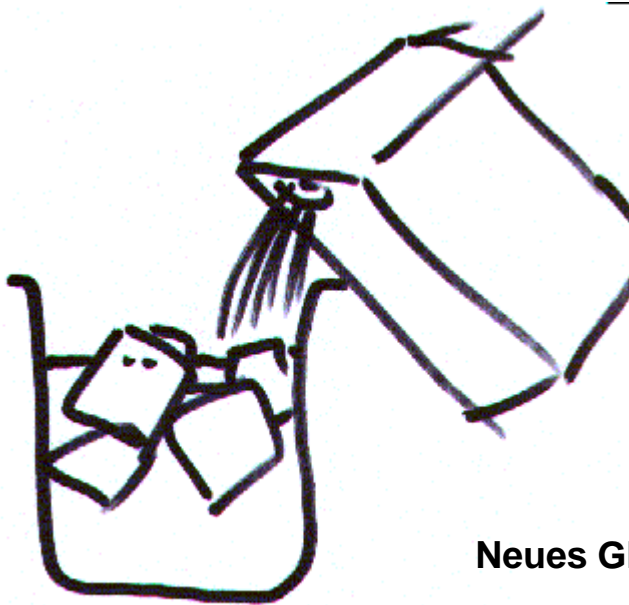


Eisspray beim Sport

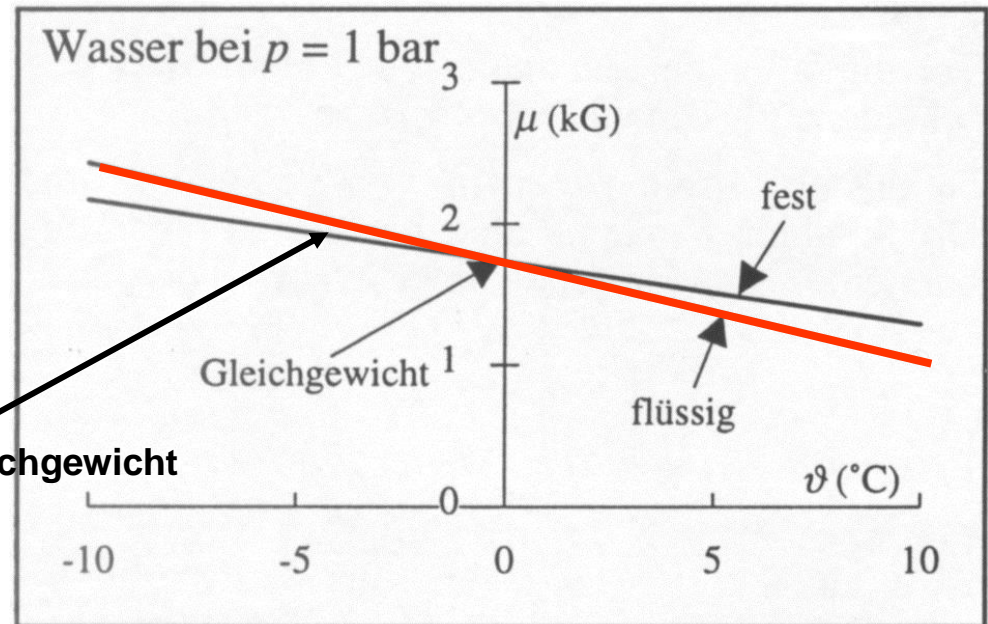


Kältemischung

Chemisches Potenzial von Wasser sinkt, wenn man Salz in ihm löst.

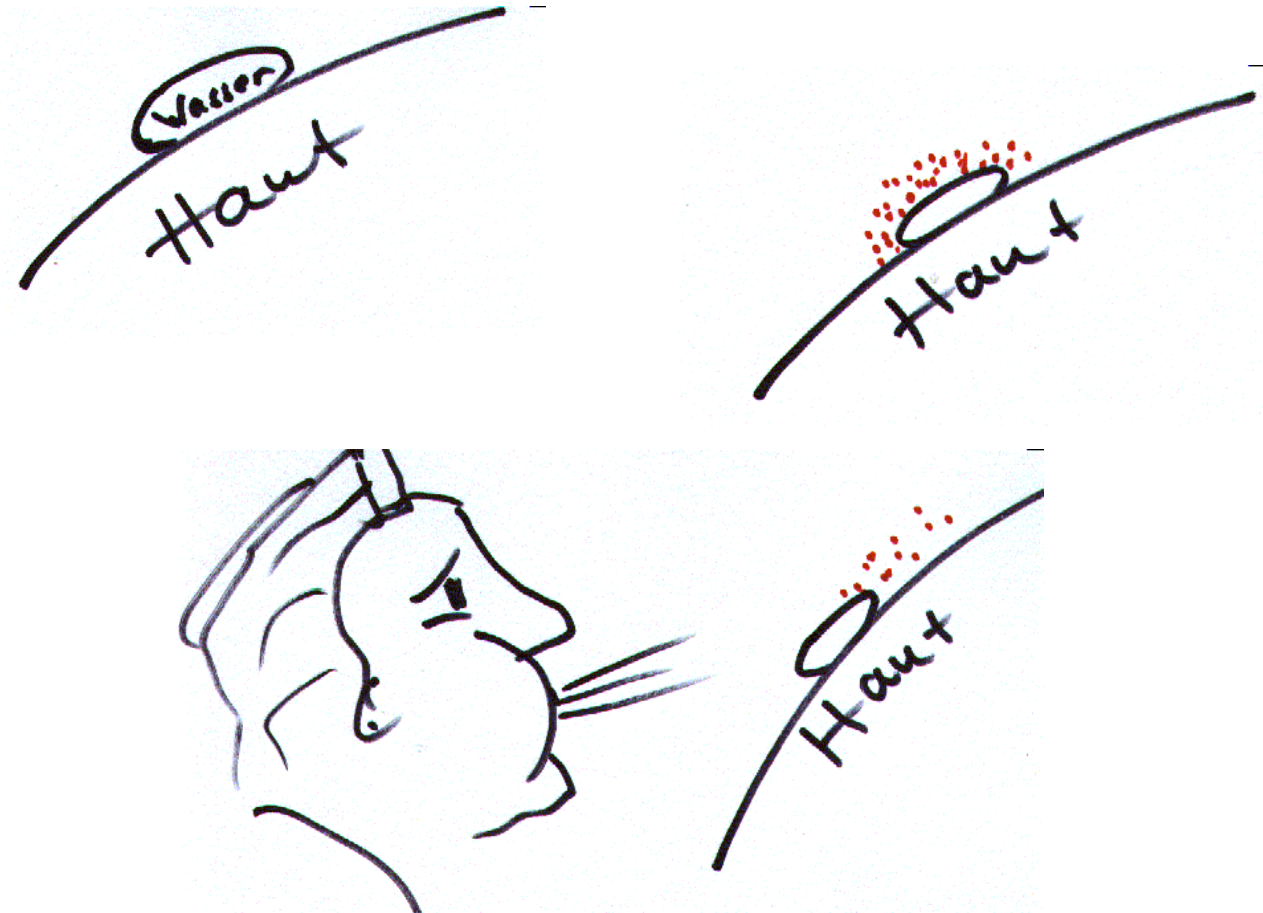


Neues Gleichgewicht



Entropie zum Schmelzen kommt z.B. vom Wasser, seine Temperatur sinkt.

Schwitzen



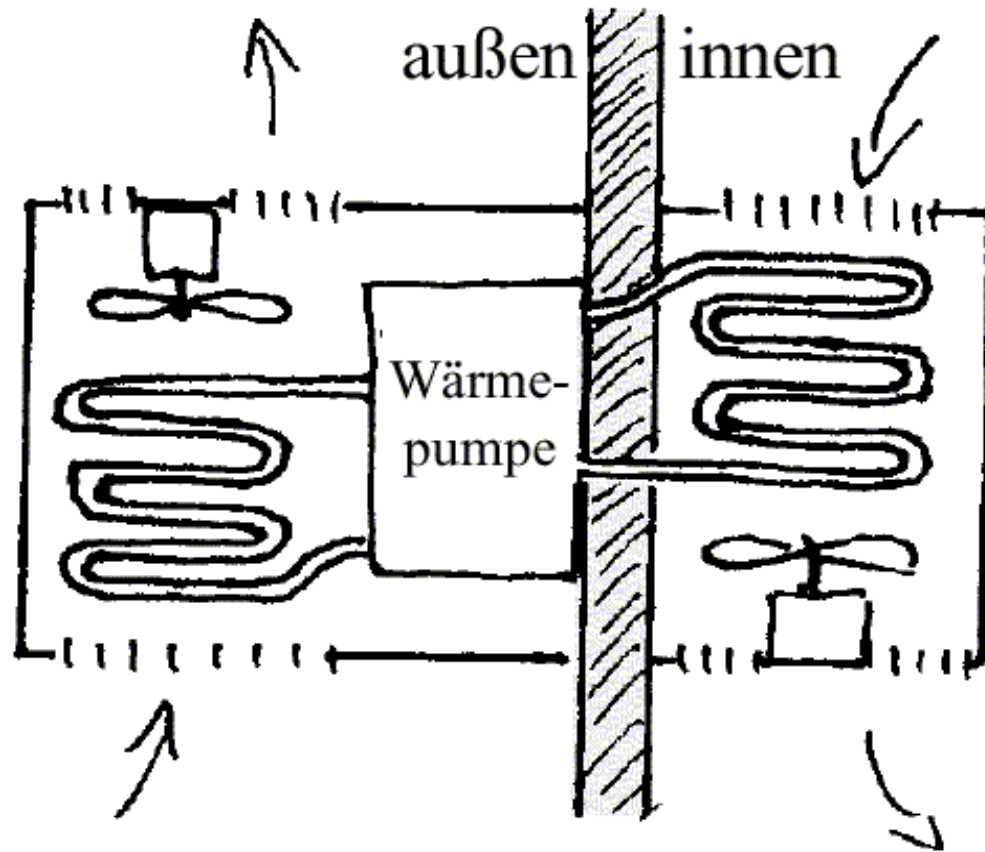
Großer Reaktionswiderstand



Natriumacetat trihydrat

Unterkühlte Flüssigkeit

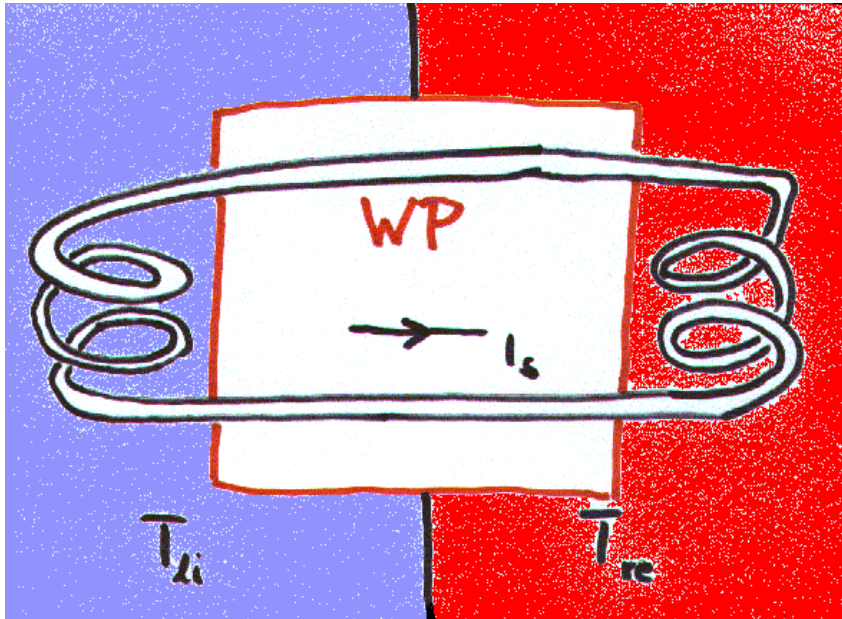
Erster Zugang



Eine Wärmepumpe transportiert Entropie von Stellen niedriger zu Stellen höherer Temperatur

Wärmepumpe schematisch

Black Box



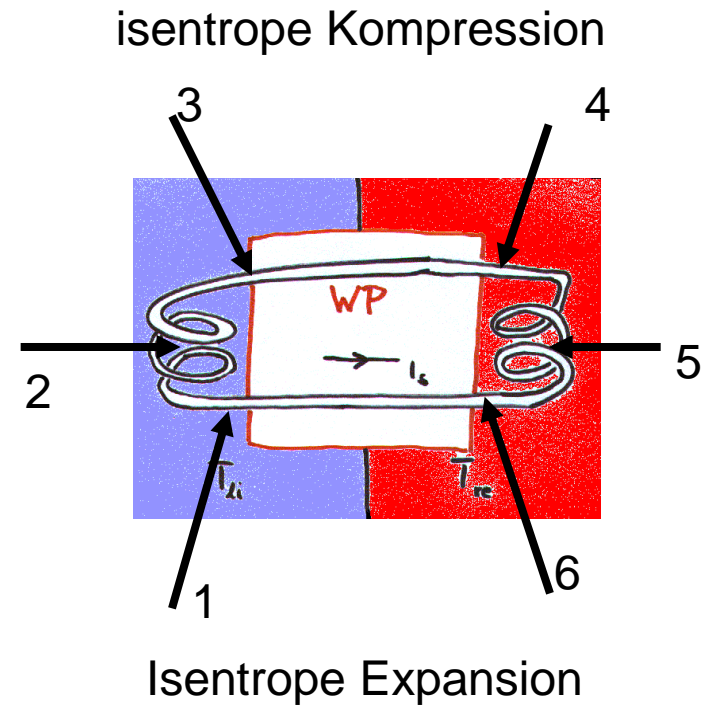
- Kühlschrank
- Heizung
- Kühlschrank + Heizung

Blick in die Black Box

Gas als Kühlmittel besser
Entropietransportmittel

Thermodynamik von Gasen

Kompression und Expansion



Besser weil im Phasenwechsel sehr viel mehr Entropie untergebracht werden kann.

